

09/980203

JC10 Rec'd PCT/PTO 30 NOV 2001

Translation of Abstract of JP-A 11-124600

A laundry product sheet comprising a thin layer 1 of a clothing detergent composition containing a specified nonionic surfactant at a specified rate and substrates 2, 2' to support the thin layer on their sides, having an area density of 0.005-1.0 g/cm² and a dispensing amount of the composition being less than 0.8 g per 200 cm² at breaking.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 1 1 - 1 2 4 6 0 0

(43) 公開日 平成 1 1 年 (1 9 9 9) 5 月 1 1 日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C11D 17/04			C11D 17/04	
1/722			1/722	
3/22			3/22	
3/37			3/37	

審査請求 未請求 請求項の数 1 0 O L (全 1 5 頁)

(21) 出願番号 特願平 9 - 2 9 2 3 8 3
(22) 出願日 平成 9 年 (1 9 9 7) 1 0 月 2 4 日

(71) 出願人 0 0 0 0 0 9 1 8
花王株式会社
東京都中央区日本橋茅場町 1 丁目 1 4 番 1
0 号
(72) 発明者 西條 宏之
和歌山県和歌山市湊 1 3 3 4 花王株式会
社研究所内
(72) 発明者 林 宏光
和歌山県和歌山市湊 1 3 3 4 花王株式会
社研究所内
(74) 代理人 弁理士 古谷 馨 (外 3 名)

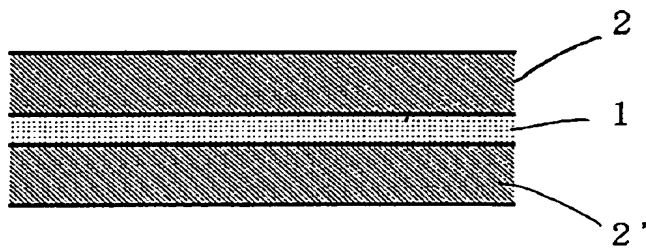
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 シート状洗濯用製品

(57) 【要約】

【課題】 使用量の調整が容易で、簡便性に優れ、且つ粉末等の内容物の漏れ、飛散を大幅に軽減した洗濯用製品を提供する。

【解決手段】 特定の非イオン性界面活性剤を特定比率で含有する衣料用洗浄剤組成物の薄層 1 と、該薄層の両側に配置された該薄層を維持する手段としての基体 2、2' とからなり、且つ面積密度が 0.005~1.0 g/cm²、破断時の 200cm² 当たりの組成物の流出量が 0.8 g 未満であるシート状洗濯用製品。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 炭素数 10～18 の飽和及び／又は不飽和の直鎖及び／又は分岐鎖のアルコールに、エチレンオキサイド（以下 E0 と表記）を平均付加モル数 3～30、プロピレンオキサイド（以下 P0 と表記）を平均付加モル数 0.2～6、 $E0/P0 = 1/1 \sim 60/1$ （モル比）の比率で付加させた E0・P0 付加型非イオン性界面活性剤の割合が 50～100 重量％である非イオン性界面活性剤を 0.5～40 重量％含有し、その厚さが 5 mm 未満である衣料用洗浄剤組成物の薄層と、該薄層の両側に配置された該薄層を維持する手段としての基体とからなり、且つ、その構造全体の面積密度が $0.005 \sim 1.0 \text{ g/cm}^2$ であって、破断時の 20 cm^2 当たりの組成物の流出量が 0.8 g 未満であるシート状洗濯用製品。

【請求項 2】 前記薄層が、表面に粘着性を有するドウ（dough）状物からなり、且つ前記手段が当該薄層の粘着性を低減させるものである請求項 1 記載のシート状洗濯用製品。

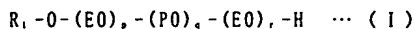
【請求項 3】 前記衣料用洗浄剤組成物中の総有機物含有量 (a)、総無機物含有量 (b) 及び水分量 (c) が、図 4 20 に示す三角座標の点 A [(a) 70.4, (b) 17.6, (c) 12]、点 B [(a) 80, (b) 20, (c) 0]、点 C [(a) 10, (b) 90, (c) 0] 及び点 D [(a) 8.8, (b) 79.2, (c) 12] に囲まれた範囲にある請求項 1 又は 2 項記載のシート状洗濯用製品。

【請求項 4】 前記基体が水溶性シートである請求項 1～3 の何れか 1 項記載のシート状洗濯用製品。

【請求項 5】 前記水溶性シートが、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、プルラン、ポリアクリルアミド、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリイタ 30 コン酸、ポリエチレンオキシド、ポリビニルメチレンエーテル、キサンタンガム、ガーガム、コラーゲン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース及びヒドロキシエチルセルロースより選ばれる 1 種又は 2 種以上からなる請求項 4 記載のシート状洗濯用製品。

【請求項 6】 前記基体の面積が 9 cm^2 以上である請求項 1～5 の何れか 1 項記載のシート状洗濯用製品。

【請求項 7】 $E0 \cdot P0$ 付加型非イオン性界面活性剤が下記一般式 (1) で表される請求項 1～6 の何れか 1 項記載のシート状洗濯用製品。



【式中、 R_1 は炭素数 10～18 の飽和又は不飽和の炭化水素基を表し、 p 、 q 、 r はそれぞれ平均付加モル数を表し、 $p > 0$ 、 $r > 0$ 、 $p + q + r = 3 \sim 36$ であり、 $p + r = 3 \sim 30$ であり、 $q = 0.2 \sim 6$ 、且つ $E0/P0 = 1/1 \sim 60/1$ （モル比）である。】

【請求項 8】 請求項 1～7 の何れか 1 項記載のシート状洗濯用製品の複数枚を千鳥掛け状に積層して所定容器に充填してなる洗濯用製品。

【請求項 9】 請求項 1～7 の何れか 1 項記載のシート状洗濯用製品を所定容器に幅 4 cm 以上、長さ 30 cm 以上のロール状に装填してなる洗濯用製品。

【請求項 10】 1/5～1 回使用分に個装され箱に充填された包装形態を有する請求項 1～7 の何れか 1 項記載のシート状洗濯用製品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、コンパクトで実使用において使用量を調整し易く簡便性に優れ、更には圧密された構造でありながら溶解性に優れた洗濯用製品、特にシート状の衣料用洗浄剤に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 過去に市販されていた衣料用粉末洗剤製品は、噴霧乾燥法で得られる嵩密度が $0.2 \sim 0.4 \text{ g/cm}^3$ 、洗濯一回当たりの標準使用量が水 30 リットルに対して 40 g 前後の洗剤を紙箱に充填したものが主流であった。その使用に当たっては、洗濯時に箱ごと持ち上げ、直接洗濯槽に洗剤を振り出したり、カップ等を用いておおよその量を計量してから、洗剤を洗濯槽に投入するのが一般的であった。しかし、最近になり嵩密度が 0.7 g/cm^3 以上のいわゆるコンパクトタイプの粉末洗剤が開発され、洗剤の持ち運び等の問題点に関しては改良されたものの、計量時あるいは洗剤投入時の洗剤粉末の飛散などに関しては相変わらず問題がある。

【0003】 使い易さを向上させ且つ使用時の洗剤粉末の飛散を解決する為に、洗濯一回当たりの量の洗剤を、予め水溶性、水透過性もしくは水分散性材料で包装してなるワンバック型洗剤が提案されている。例えば、特開昭 63-8496 号公報、特開昭 63-8497 号公報及び特開昭 63-12467 号公報には、嵩密度 $0.5 \sim 1.2 \text{ g/cm}^3$ の洗剤を水溶性フィルムで分包包装してなるワンバック洗剤が提案されている。ところが、これらの水溶性材料で分包包装された高密度洗剤においては、水中での溶解性を少しでも改善する事を目的として、フィルムの水溶性を向上させていた。よって製品を濡れた手で触ると直ぐにフィルムが溶解して、手で触れた部分に穴があき、洗剤がこぼれてしまい粉末の飛散が依然起こりやすい。

【0004】 また、非常に少量の洗剤を使用したい場合には一分包単位では洗剤量が多すぎるので手などで破いて洗剤を取り出す必要がある。この場合にも洗剤粉末がこぼれてしまう。更に、このとき手で破るので、洗剤粉末は手に接触又は付着する機会は著しく増えることになるので使用後手をすすぐ手間を生じてしまう。しかも、破られた残りの洗剤入り分包を洗剤粉末がこぼれないように保管しなければならないので非常に不便であった。つまり、水溶性材料で分包包装された高密度洗剤においては、実際の使用場面においては、使用量の任意な調整が困難であり、且つ、完全に粉末の飛散を防止できない

という問題があった。更には、この形態においては粉末状の洗浄剤組成物を封入するので数十回以上の使用量を充填した最終製品においては、粉末の高密度が小さい為に、充填された製品全体がかさばらという問題もある。

【 0 0 0 5 】 一方、製品全体がかさばらないように、これら製品を 1 回の使用量単位に錠剤化し、粉末や内容物の飛散、漏れを回避する試みも多数なされているが、錠剤の場合にも使用量の任意な調整が困難である。敢えて任意に調整することを試みて、手で割る場合には非常に労力がかかり、しかも直接製品の組成物を手で触れることになり、割った場合にはやはり粉末等の飛散や漏れが生じることがあり、結局手をすすぐ手間や掃除をする手間が生じ好ましくない。更に錠剤においてはコンパクトにするとときに粉末状組成物及びその原料をタブレット成形法に従って打錠しているの、輸送時の形態安定性を満足する強度を有する製品では、圧密度が高くなり溶解性が不良になるという問題がある。

【 0 0 0 6 】 そこで本発明者らは鋭意努力した結果、新しい洗剤形態として洗剤成分をシート状に成形した洗剤を薄層で挟み込んだシート状洗濯用製品がこれらの問題を解決することを見出し、開発・検討を進めてきた。

【 0 0 0 7 】 シート状洗濯用製品は、従来のワンバック洗剤と異なり、破断による洗剤成分の流出少ないものである。このため、いかなる部分からも切断することが可能でありワンバック洗剤の使用量がデジタル式に限定されていたのに対し、アナログ的な使い方ができる点で優れている。しかしながら、シート状に成形するためにワンバック洗剤よりも圧密された状態になり、その結果溶解性の低下の問題が新たな解決課題として見出されるに至った。

【 0 0 0 8 】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、コンパクトで簡便性に優れ、圧密された構造でありながら溶解性に優れた内容物の飛散、漏れの少ない洗濯用製品を得るために鋭意検討を行った。その結果、炭素数 10 ~ 18 の飽和及び／又は不飽和の直鎖及び／又は分岐鎖のアルコールに、エチレンオキサイド（以下 E0 と表記）を平均付加モル数 3 ~ 30、プロピレンオキサイド（以下 P0 と表記）を平均付加モル数 0.2 ~ 6、 $E0/P0 = 1/1 \sim 60/1$ （モル比）の比率で付加させた E0・P0 付加型非イオン性界面活性剤の割合が 50 ~ 100 重量%である非イオン性界面活性剤を 0.5 ~ 40 重量%含む洗浄剤組成物薄層を維持する手段を設け、且つ、面積密度と組成物の流出量を特定範囲とすることにより、従来のワンバック洗剤等に比べて非常に薄いシート状の製品形態とでき、しかも、濡れた手で触った時の耐久性が向上し、また使用量の調整を行う際に破断した際の内容物の流出がないので使い易く、コンパクトで溶解性に優れた洗濯用製品が得られることを見だし、本発明を完成するに至った。

【 0 0 0 9 】 即ち本発明は、炭素数 10 ~ 18 の飽和及び／

又は不飽和の直鎖及び／又は分岐鎖のアルコールに、エチレンオキサイド（以下 E0 と表記）を平均付加モル数 3 ~ 30、プロピレンオキサイド（以下 P0 と表記）を平均付加モル数 0.2 ~ 6、 $E0/P0 = 1/1 \sim 60/1$ （モル比）の比率で付加させた E0・P0 付加型非イオン性界面活性剤の割合が 50 ~ 100 重量%である非イオン性界面活性剤を 0.5 ~ 40 重量%含有し、その厚さが 5 mm 未満である衣料用洗浄剤組成物の薄層と、該薄層の両側に配置された該薄層を維持する手段としての基体とからなり、且つ、その構造全体の面積密度が $0.005 \sim 1.0 \text{ g/cm}^2$ であって、破断時の 200 cm^2 当たりの組成物の流出量が 0.8 g 未満であるシート状洗濯用製品を提供するものである。

【 0 0 1 0 】 本発明のシート状洗濯用製品は、組成物を含む薄層と、この薄層の維持手段としての基体とを有するものであり、該薄層は連続又は不連続に形成されていてもよく、また該基体は、薄層の外部にサンドイッチ状に配置されている。本願発明のシート状洗濯用製品の一例を図 1 に示す。図 1 中、1 は組成物を含有する薄層、2、2' は基体であり、この例では、基体として薄層の両側に配置された水溶性基体がいわれている。

【 0 0 1 1 】 本発明において、薄層の維持手段は、薄層が別の物質と接触（例えば他の薄層や使用者との接触）した際に、薄層の粘着性を低減させることにより、接触によるダメージも低減して当該薄層の形状を維持し、内容物である洗浄剤組成物の遺漏や飛散を抑止して薄層の形状を維持するための手段であり、これ以外の機能を具備していてもよい。本発明においては、特にかかる基体として水溶性シートを用いるのが好適である。そこで、以下に水溶性シートについて説明する。

【 0 0 1 2 】 【水溶性シート】 本発明に用いられる水溶性シートとしては、水溶性フィルム、水溶性高分子繊維からなる不織布もしくは織布、又は、水溶性フィルムと水溶性高分子繊維からなる不織布もしくは織布の積層基体が好ましい。これらの水溶性シートのうち、水溶性不織布は、濡れた又は著しく湿った手で触れた場合の手への粘着性が低減され感触が良好である点及び貯蔵時にシート状洗濯用品同士が接着する問題が低減される点などより好ましい。一方、水溶性フィルムの場合には表面にエンボスを施すことにより類似の効果が得られるので水溶性フィルムへのエンボス処理は好ましい。

【 0 0 1 3 】 これらの水溶性シートは、水溶性高分子により構成される。具体的には、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、プルラン、ポリアクリルアミド、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリイタコン酸、ポリエチレンオキシド、ポリビニルメチレンエーテル、キサントガム、ガーガム、コラーゲン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース及びヒドロキシエチルセルロース等が例示され、特にポリビニルアルコール或いはマレイン酸やイタコン酸で変性されたポリビニルアルコールが好ましい。

【 0 0 1 4 】このような水溶性シートのうち、水溶性不織布としては、特開平 8 - 127919 号公報、特開平 8 - 3848 号公報、特開平 5 - 321105 号公報、特開平 7 - 42019 号公報、特開平 3 - 86530 号公報、特開平 3 - 279410 号公報、特開平 3 - 199408 号公報、特開平 2 - 112406 号公報、特開昭 61 - 75862 号公報に示された水溶性ポリビニルアルコール系繊維からなる不織布が挙げられる。また織布としては、前記した各種水溶性高分子繊維から得られたものが使用できる。なお、不織布や織布を構成する水溶性高分子繊維の直径は 5 ~ 200 μm のものが好ましく、特に 5 ~ 50 μm のものが好ましい。

【 0 0 1 5 】また、水溶性フィルムの例としては米国特許第 3186869 号、米国特許第 3198740 号、米国特許第 3280037 号、米国特許第 3322674 号、実開昭 48 - 33837 号公報、同 48 - 88343 号公報、同 50 - 140958 号公報、同 51 - 150 号公報、同 52 - 77961 号公報、同 55 - 151853 号公報、同 57 - 1851 号、特開昭 59 - 180085 号公報、同 61 - 57700 号公報、同 61 - 97348 号公報、同 61 - 98752 号公報、同 61 - 200146 号公報、同 61 - 200147 号公報、同 61 - 204254 号公報、同 61 - 228057 号公報、同 62 - 57492 号公報、同 62 - 156112 号公報、同 62 - 275145 号公報、同 63 - 8496 号公報、同 63 - 8497 号公報、同 63 - 12466 号公報、同 63 - 12467 号公報、同 64 - 29408 号公報、同 64 - 29438 号公報、特開平 2 - 60906 号公報、同 2 - 108534 号公報、同 2 - 163149 号公報、同 3 - 59059 号公報、同 4 - 53900 号公報、同 4 - 57989 号公報、同 4 - 63899 号公報、同 4 - 72180 号公報、同 4 - 147000 号、同 4 - 164998 号公報、同 4 - 174792 号公報、同 4 - 202600 号公報等に示されているフィルムが挙げられる。

【 0 0 1 6 】また、本発明の水溶性シートとしては、前記のような水溶性高分子繊維からなる不織布又は織布と水溶性フィルムとからなる積層基体を用いることができる。このような積層基体を得る方法としては、水溶性フィルムを不織布等の片面に重ね合わせ、ヒートシール等で接着する方法の他、不織布等の片面に水溶性高分子を塗布してフィルムを形成させる方法が挙げられる。かかる積層基体を用いる場合、水溶性フィルムが組成物層と接するように配置し、外側を不織布等とすることが好ましい。このような積層基体を用いた本発明のシート状洗濯用製品を図 2 に示す。図 2 は組成物層 21 と維持手段である積層基体からなるシート状洗濯用製品であり、組成物層 21 と接するように積層基体の水溶性フィルム 23、23' が配置され、その外側に水溶性不織布 22、22' が配置されている。

【 0 0 1 7 】以上に例示した中で好ましい水溶性シートは、使用量調整等の際の破き易さより、水溶性高分子繊維からなる不織布又は織布であり、特にポリビニルアルコールやマレイン酸やイタコン酸で変性されたポリビニルアルコールよりなる繊維を使用して得られた不織布又は織布が好ましい。更に、この水溶性高分子繊維からな

る不織布又は織布に、ポリビニルアルコールやマレイン酸やイタコン酸で変性されたポリビニルアルコールからなる水溶性フィルムを内側に積層した水溶性積層基体も好ましい。本発明に用いられる水溶性シートは、50℃の水に溶解するものが好ましい。ここで「溶解する」とは、水溶性シート 0.5g が 50℃の水 1 リットルに 10 分以内、好ましくは 7 分以内に溶解し、さらに 8.6 号のふるい（局方：2000 μm ）に通して残留物が無い状態をいう。

【 0 0 1 8 】〔衣料用洗浄剤組成物〕本発明において、薄層を形成する洗浄剤組成物は、EO・PO 付加型非イオン性界面活性剤を必須成分として含有する。

【 0 0 1 9 】＜非イオン性界面活性剤＞本発明で使用される EO・PO 付加型非イオン界面活性剤は、炭素数 10 ~ 18 の飽和及び／又は不飽和の直鎖及び／又は分岐鎖のアルコールに、EO を平均付加モル数 3 ~ 30、好ましくは 5 ~ 20、PO を平均付加モル数 0.2 ~ 6、好ましくは 0.5 ~ 4、EO と PO をモル比で EO/PO = 1/1 ~ 60/1、好ましくは 2/1 ~ 7/1 の比率で付加させて得られる。飽和アルコール又は不飽和アルコールの炭素数は上記の範囲において優れた洗浄力が得られる。また、EO と PO の平均付加モル数及び比率は上記の範囲において良好な洗浄力と水への溶解性が得られる。

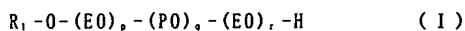
【 0 0 2 0 】従来知られている EO 付加型の非イオン界面活性剤は基剤それ自身の洗浄力は大変優れるものの、水に対する溶解速度が遅いため、これを界面活性剤として用いた場合、この水に対する溶解速度が律速となり、非イオン界面活性剤のみならず、その他の構成成分の溶解・分散の妨げとなり、結果として本来有している高い洗浄能力を十分に発揮することはできなかった。これに対し、本発明の EO・PO 付加型の非イオン界面活性剤は、特定炭素数のアルコールに特定比率で EO 及び PO を付加することにより、界面活性剤それ自身が良好な洗浄力を有するのみならず、水と接触しても液晶相を形成しにくく、これにより水に容易に溶解し、高い洗浄性能を素早く発揮でき、洗浄力に優れた高密度粒状洗剤組成物を得ることができる。

【 0 0 2 1 】本発明に用いられる EO・PO 付加型の非イオン界面活性剤は公知の方法で合成することができ、高級アルコールにアルキレンオキシドを付加させることによって容易に得ることができる。

【 0 0 2 2 】本発明ではアルキレンオキシドの付加方法は、エチレンオキシドとプロピレンオキシドを本発明で規定する範囲内のモル比で配合することで合成することが可能である。エチレンオキシドとプロピレンオキシドを同時に反応相に添加することで、ランダム型のポリアルキレングリコールラウリルエーテルを得ることができる。また、エチレンオキシドを先に反応させ、冷却後プロピレンオキシドを添加することで EO

—P O型のポリアルキレングリコールラウリルエーテルを得ることができる。この逆の操作を行い、先にプロピレンオキサイドを反応させ、その後にエチレンオキサイドを添加することで、P O—E O型のポリアルキレングリコールラウリルエーテルを得ることができる。特にエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、エチレンオキサイドのブロック型の非イオン界面活性剤の合成方法をも同様にして得ることができる。これらのアルコキシル化に用いられる触媒は塩基触媒、酸触媒のほかに、特開平 7 - 2 2 7 5 4 0 号公報に記載の $MgO-ZnO$ 、 $MgO-SnO$ 、 $MgO-TiO$ 、及び $MgO-SbO$ 並びに特開平 1 - 1 6 4 4 3 7 号公報に記載の同様な Mg 系触媒などの狭いアルキレンオキサイド分布を与える触媒を用いて合成することができる。このうち特に、コストの面から塩基触媒を使用することが好ましく、塩基として水酸化カリウムを使用することが最も好ましい。

【0023】本発明のE O・P O付加型非イオン界面活性剤としては、下記一般式(I)で表されるE O・P O・E O付加型の非イオン界面活性剤が挙げられる。



〔式中、 R_1 は炭素数10～18の飽和又は不飽和の炭化水素基を表し、 p 、 q 、 r はそれぞれ平均付加モル数を表し、 $p > 0$ 、 $r > 0$ 、 $p + q + r = 3 \sim 36$ であり、 $p + r = 3 \sim 30$ であり、 $q = 0.2 \sim 6$ 、且つ $E O / P O = 1 / 1 \sim 60 / 1$ (モル比)である。〕。

【0024】本発明のE O・P O付加型の非イオン界面活性剤は全非イオン界面活性剤中の50～100重量%、好ましくは70～100重量%を占め、この範囲において、優れた洗浄力を得ることができる。

【0025】また、E O・P O付加型非イオン界面活性剤以外の非イオン界面活性剤としては、洗剤の配合成分として公知の非イオン界面活性剤を用いることができる。具体的には、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル(本発明のE O・P O付加型に該当しないもの)、ポリオキシアルキレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシアルキレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシアルキレングリコール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックポリマーが好ましい。特に、非イオン界面活性剤としては、炭素数10～18の直鎖又は分岐鎖の1級又は2級のアルコールにエチレンオキシドを付加したポリオキシエチレンアルキルエーテルが好ましい。

【0026】その他の本発明に使用できる衣料用洗浄剤組成物の成分は、この分野で一般的に使用される陰イオン性界面活性剤、両性界面活性剤、陽イオン性界面活性剤、水溶性無機塩、ビルダー、キレート剤、再汚染防止剤、酵素、亜硫酸塩、ソイルリリース剤、移染防止剤、蛍光染料、香料、粘土、シリコン等の抑泡剤、過炭酸塩、過ホウ酸塩、漂白活性化剤、高分子量ポリエチレングリコール等の造粒助剤などにより構成されるものでよ

く、特に限定されるものではない。

【0027】但し、洗浄剤組成物層の両側に水溶性に富んだ基体が配置されるため、洗浄剤組成物中の水分量は12%未満であることが好ましい。更に好ましくは洗浄剤組成物の水分量が9%未満である。これら水分量は、調整時に使用する水分量や乾燥の度合いに注意することにより調整することができる。

【0028】特に、ドウ状物にする際に、有機溶剤、非イオン界面活性剤、又は分子量2000以下のポリアルキレングリコール、例えばポリエチレングリコールやポリプロピレングリコール、アルキルベンゼンスルホン酸とアミン類の有機アルカリ剤や水溶性無機塩のアルカリ剤の混合物、陰イオン性界面活性剤、両性界面活性剤、陽イオン性界面活性剤、ソイルリリース剤などの有機物を用いて実質的に流動性のない可塑性を有するドウ状物にすることが好ましい。

【0029】本発明に用いられるドウ状の洗剤組成物は、12%以下の水分、好ましくは9%以下の水分量とすることが、水溶性シートを使用する上で好ましい。12%を超える水分を含む場合は、洗剤組成物の薄層の両側に位置する水溶性シートが一部溶け粘着性を帯び、シート状洗剤同士がくっついてしまったり、また、冬場など低湿度化で保管された場合には、洗剤組成物が乾燥して非常にもろくなり、実用場面でシート状の可撓性を維持できなくなる。本発明における水分量は組成物を調製する際に添加される水分量であり、例えばゼオライト、炭酸塩のような無機塩及びクエン酸などの有機塩に含まれる結晶水は除外される。

【0030】生地 of 可撓性を維持する上で、洗浄剤組成物中の無機化合物と有機化合物の混合比率を調整することも好ましい。有機化合物と無機化合物の好ましい混合比率(重量比)は80/20～10/90であり、より好ましくは70/30～15/85である。80/20を超えると塗工などによって加工し易くなるが、2枚以上の基体を用いてサンドイッチ状にシート化した場合には基体を通して経時的に且つ徐々に洗浄活性物質の遺漏が起こるので好ましくない。これは特に液状有機物質を使用した場合に顕著である。また、一方10/90未満の場合には、攪拌によって均一なドウを得にくくなる。更には基体を用いてサンドイッチにしてシート化した場合には洗浄活性物質層が非常に脆性が高くなり破断時の洗浄活性物質が粉末状に遺漏するので好ましくない。

【0031】以上から、本発明における衣料用洗浄剤組成物中の総有機物含有量(a)、総無機物含有量(b)及び水分量(c)が、図4に示す三角座標の点A [(a)70.4, (b)17.6, (c)12]、点B [(a)80, (b)20, (c)0]、点C [(a)10, (b)90, (c)0]及び点D [(a)8.8, (b)79.2, (c)12]に囲まれた範囲にあることが好ましく、より好ましくは点E [(a)63.7, (b)27.3, (c)9]、点F [(a)70, (b)30, (c)0]、点G [(a)15, (b)85, (c)0]及び点

H [(a) 13.7, (b) 77.4, (c) 9] に囲まれた範囲にあることが好ましい (いずれも重量%)。

【0032】更に、シート化された場合の可撓性を付与する目的で、非晶質アルミノケイ酸塩や非イオン性界面活性剤のゲル化剤を添加することは好ましい。



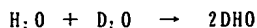
〔式中、 $x = 0.5 \sim 1.5$ 、 $y = 0 \sim 0.1$ 、 $z = 2.0 \sim 4.0$ 、 M はNa又はK、 Me はCa又はMgを表す。〕。

【0034】非晶質アルミノケイ酸塩の吸油能は70 ml / 100 g 以上であり、好ましくは100 ml / 100 g 以上である。なお、本発明では、吸油能はJIS K 6220法により測定されたものである。

【0035】従来のアルミノケイ酸塩や、従来の製造方法で製造された非晶質アルミノケイ酸塩では非イオン性界面活性剤を吸蔵することも可能であるが、溶解性等より (II) 式で示される非晶質アルミノケイ酸塩が好ましい。

【0036】本発明に使用する非晶質アルミノケイ酸塩の水分量は20重量%以下が好ましい。また、5重量%未満では生産において乾燥工程に大きな負荷がかかり生産効率が低下する。一般的に、含有水分量は、800℃での乾燥前後の重量差から求めるが、800℃で乾燥を行うと、非晶質アルミノケイ酸塩中のシラノール基などが脱水反応するため、この方法により求められる水分含有量は、非晶質アルミノケイ酸塩の実際の水分含有量以上の値となってしまう。そこで、正確な含有水分量を求めるため、本発明では、以下の方法により含有水分量を測定した。

【0037】即ち、精秤したアルミノケイ酸塩サンプルを一定量の重水(D₂O)に懸濁させ、次式の如く生成するDH₂Oを¹H-NMRにより測定し、市販重水中に含まれるDH₂Oを差し引いたDH₂Oピーク積分強度と、あらかじめ加えた内部標準物質のピーク積分強度との比を読みとることにより、アルミノケイ酸塩サンプルの含有水分量を算出した。



なお、本発明では、用いる非晶質アルミノケイ酸塩の含有水分量を所定の値とするために、乾燥条件(温度、時間)を調整する。

【0038】非晶質アルミノケイ酸塩の細孔径は0.1 μm未満の細孔の容積が全細孔容積の20%以下であることが望ましい。また、0.1 μm以上、2.0 μm以下の細孔の容積は全細孔の容積の50%以上であることがよい。この値が50%未満であると非イオン性界面活性剤の吸蔵能力が低下し、液状成分が洗剤表面より滲漏し、容器内で洗剤同士が接着してしまったり、手に触れた際に非常にべたつきを与えるおそれがある。ここで、細孔径分布の測定には、島津製作所製ポロメーターポアサイザー9320を使用した。

【0033】本発明で好適に用いられる非晶質アルミノケイ酸塩は、吸油能が70 ml / 100 g 以上の非晶質アルミノケイ酸塩であり、特に組成が次式 (II) で示される非晶質アルミノケイ酸塩が好ましい。

【0039】これら非晶質アルミノケイ酸塩は、その製造工程におけるアルミン酸アルカリ金属塩とケイ酸アルカリ金属塩の反応時に、無機酸、有機酸および酸性塩より選ばれる1種以上の酸剤を反応系に添加し、反応系のpHを8~14としてアルミン酸アルカリ金属塩とケイ酸アルカリ金属塩を反応させることにより得られるものを使用するのが好ましく、長期保存においても水不溶物の生成をおさえることができる。

【0040】これら非晶質アルミノケイ酸塩の製造においては、原料として、 M_2O (M はアルカリ金属原子) と Al_2O_3 のモル比が $M_2O/Al_2O_3 = 1.0 \sim 6.0$ の範囲内にあるアルミン酸アルカリ金属塩と、 SiO_2 と M_2O のモル比が $SiO_2/M_2O = 1.0 \sim 4.0$ の範囲内にあるケイ酸アルカリ金属塩を用いるのが望ましい。また、アルミン酸アルカリ金属塩は、水溶液として用いるのが好ましい。

【0041】本発明に用いられる非晶質アルミノケイ酸塩の上記製造において、酸剤として使用する無機酸、有機酸および酸性塩のうち、無機酸としては、硫酸、塩酸、硝酸、炭酸、燐酸等が挙げられ、有機酸としては、蟻酸、酢酸、酪酸、カプロン酸、アクリル酸、蔞酸、琥珀酸、アジピン酸、安息香酸、クエン酸等が挙げられる。また、酸性塩としては、前記無機酸又は有機酸の酸性塩が挙げられ、具体的には、燐酸ナトリウム、クエン酸ナトリウム、琥珀酸ナトリウム等の不完全中和塩が挙げられる。酸剤は、これらに限定されるものではなく、また、1種のみを用いても、2種以上の混合物を用いてもかまわない。特に、硫酸、炭酸、燐酸、クエン酸等の、その中和後の塩が洗浄剤組成物に配合された時に問題のないものを用いるのがより望ましい。なお、酸剤として炭酸を用いる場合は、反応系への炭酸ガスの吹き込みによっても、その目的が達成される。

【0042】さらに、アルミン酸アルカリ金属塩とケイ酸アルカリ金属塩を反応させる時の温度(一次反応温度)は15℃~60℃が望ましく、特に30℃~50℃が望ましい。また、一次反応時間は3~120分間が望ましい。また、一次反応後、温度15~100℃で1分間以上、望ましくは30分間以上、二次反応(いわゆる熟成)を行なうことが望ましい。

【0043】更に、本発明に用いられる非晶質アルミノケイ酸塩の製造は、アルミン酸アルカリ金属塩とケイ酸アルカリ金属塩の反応によって得られるスラリーに、無機酸、有機酸および酸性塩より選ばれる1種以上の酸剤を添加し、スラリーのpHをアルミン酸アルカリ金属塩とケイ酸アルカリ金属塩の反応時のpHより1以上酸性

側に調整し、 $\text{pH} 5 \sim 13$ とするという工程を経ることが望ましい。ここで用いる酸剤として、反応時に添加される酸剤と同様のものを挙げることができる。具体的には、無機酸としては、硫酸、塩酸、硝酸、炭酸、磷酸等が挙げられ、有機酸としては、蟻酸、酢酸、酪酸、カプロン酸、アクリル酸、蔞酸、琥珀酸、アジピン酸、安息香酸、クエン酸等が挙げられる。また、酸性塩としては、前記無機酸又は有機酸の酸性塩、たとえば磷酸ナトリウム、クエン酸ナトリウム、琥珀酸ナトリウム等の不完全中和塩が挙げられる。酸剤は、これらに限定されるものではなく、また、1種のみを用いても、2種以上の混合物を用いてもかまわない。特に、硫酸、炭酸、磷酸、クエン酸等の、その中和後の塩が洗浄剤組成物に配合された時に問題のないものがより望ましい。

【0044】この様にして得られた非晶質アルミノケイ酸塩は、より高水温時の溶解性が改善されており、また、このような方法によると、高吸油能を持つものが得られる。

【0045】本発明での非晶質アルミノケイ酸塩の製造においては、更に好ましくは、反応系に、水溶性でかつ溶解度パラメーター [C. M. Hansen, J. Paint Tech., 39, 104 (1967) に記載されているものであり、SP値と略す] が $7.5 \sim 20$ である溶剤を反応系に対して $0.5 \sim 50$ 重量% (全反応容積に対する割合) 添加して、アルミン酸アルカリ金属塩とケイ酸アルカリ金属塩を反応させる。これにより、吸油能が更に高い非晶質アルミノケイ酸塩が得られる。このような溶剤は、反応前の各原料溶液中に添加してもよいし、反応時に溶液 (懸濁液) に添加してもよい。このような溶剤として好ましいものは、メタノール、エタノール、イソプロパノール、アセトン、酢酸エチル、エチレングリコール等である。

【0046】なお、本発明に好適な非晶質アルミノケイ酸塩は、カルシウム捕捉能が $120 \text{ CaCO}_3 \text{ mg/g}$ 以上であるという性能を持つため、ビルダーとしても優れている。

【0047】尚、カルシウム捕捉能の測定は、次のように行う。即ち、非晶質アルミノケイ酸塩サンプル約 0.1 g を精秤し、それを塩化カルシウム水溶液 (炭酸カルシウムとして計算して 500 ppm) 100 ml 中に加え、得られた混合物を 25°C で 15 分攪拌した後、東洋濾紙 No. 5C にて吸引濾過を行い、得られた濾液中のカルシウムイオンを EDTA を用いて測定し、算出する。

【0048】本発明において使用される非晶質アルミノケイ酸塩は、好適には洗剤組成物中に $0.5 \sim 30$ 重量%、好ましくは $1 \sim 15$ 重量%、更に好ましくは $1.0 \sim 10$ 重量% 配合される。特に非イオン性界面活性剤に対して重量比で $1\% \sim 150\%$ 、好ましくは $2 \sim 100\%$ 、更に好ましくは $2 \sim 60\%$ 添加される。

【0049】また、衣料用洗浄剤組成物には、非イオン

性界面活性剤のゲル化剤を配合することもできる。かかるゲル化剤としては、従来油ゲル化剤として使用されたものと同様のものを使用することができる。例としては、KFトレーディング社製ヒドロキシステアリンなどの12-ロキシステアリン酸、新日本理化社製ゲルオールDなどのジベンジリデンソルビトール、KFトレーディング社製Li-STなどのステアリン酸リチウム、KFトレーディング社製AL-PLなどのパルミチン酸アルミニウム、KFトレーディング社製Li-2EHなどの2エチルヘキサン酸リチウム、味の素社製コアギュランGP-1などのラウロイルグルタミン酸ステアリルアミド、KFトレーディング社製KF21などのポリスチレンポリブタジエンブロックコポリマー (分子量 200万、組成スチレン/ブタジエン=40/60) 等、又はこれらの混合物が挙げられる。

【0050】また、本発明の洗浄剤組成物における任意成分として高密度の洗浄剤の溶解性を促進する目的で一般に使用されているハイドロトロブ剤である尿素や、クメンスルホン酸やトルエンスルホン酸、安息香酸塩などの低級アルキルベンゼンスルホン酸や低級アルキルベンゼンカルボン酸などを添加することは好ましい。

【0051】〔シート状洗濯用製品〕本発明のシート状洗濯用製品の調製方法は特に限定されるものではないが、まずドウ (dough) 状の洗剤組成物は万能攪拌機、ニーダーや手で混練する等の高粘度の攪拌に適した攪拌機・攪拌操作で調製することができる。混練する時間や温度を調整することで混練物の可塑性を調整することができる。なお、ここで、「ドウ」とは、粉末組成物と少量の液体との捏和物をいい、液体は加熱により液状化するものも含まれる。本発明の組成物を含有するドウ状の薄層は表面に粘着性を有するものが多い。破断時の内容物の遺漏を抑制する為には混練物の物性値としては粘度が $100,000 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ を超えることが好ましい。

【0052】調製においては酵素や漂白成分等熱変性を起こし易い成分を配合する場合は、攪拌時の温度は 40°C 以下の低温にすることが好ましい。このドウ状の洗剤組成物を予めシート状に成形した後、その両面に少なくとも1層以上の水溶性シートを張り付ける方法、ドウ状の洗浄剤組成物をローラーの回転等で移動する2枚以上の水溶性シートの間に供給しながら、同一又は異なるローラー等で圧縮成型する方法、ドウ状にした洗浄剤組成物を広げられた少なくとも1層以上の水溶性シートに塗布し、その塗布した組成物上に少なくとも1層以上の水溶性シートを張り付ける方法等が挙げられる。また、他の調製方法として、ドウ状の洗剤組成物を水溶性不織布や水溶性織布に含浸させ、不織布又は織布に洗剤組成物を担持させて層を形成し、その層の両側に水溶性シートを配置することも可能である。

【0053】また、本発明において、組成物を含有する薄層がドウ状の場合、その表面に水溶性物質の粒子や水

溶性繊維をまぶすことにより、ドウ表面の粘性を低減させることも可能であり、このような維持手段を採用することもできる。

【0054】更には組成物が粉末状である場合には、基体上に所望量の組成物を散布し、ローラーやプレス機で圧密して成形したり、基体を袋状にして所望量の組成物を入れヒートシールなどで封入後にローラーやプレス機で圧密する等の方法を部分的又は全体に採用することができる。

【0055】本発明のシート状洗濯用製品の洗剤薄層は、使用しやすさの点より、その厚さが5mm未満である。5mm未満の厚さであるとシート状洗濯用製品を容易に破くことができる。また、好ましくは0.05mm以上の厚さとするとは十分な量の洗浄剤組成物を充填できる。より好ましい洗剤薄層の厚さは0.25～4mmである。

【0056】また、本発明のシート状洗濯用製品の面積密度は0.005～1.0 g/cm²である。この範囲の面積密度であれば、組成物の充填量が充分となり、また良好な溶解性が得られる。より好ましい面積密度は0.02 g/cm²～0.5 g/cm²である。

【0057】また、既述のように本発明のシート状洗濯用製品は、その破断時において200cm²当たりの内容物の流失量が0.8g未満である。ここで、「内容物の流失量」は、温度20℃、湿度60%RHの部屋において、10cm×20cmの大きさに調製されたシート状洗濯用製品の中央部（長手方向の半分の位置）を市販のハサミで半裁後、裁断されていない辺の5mmの部分をクリップで固定し、双方の裁断部分を下にして30分間吊り下げながら、流失あるいは漏れた組成物をプラスチック製のトレイに受け、更にガラス棒で裁断し、シートを3回軽くたたいた後に、トレイに溜まった内容物（組成物）の重量をいう。この流失量が少ないことは、実使用において、シート状洗濯用製品を破った際の内容物の飛散や漏洩が少ないことを意味し、より望ましい。

【0058】本発明の洗濯用製品はシート状であり、且つ破断した場合や使用時の内容物の漏れ、流出が無いが故に、従来の粉末状もしくは錠剤状或いはワンバックタイプの洗濯用洗剤にはない形態を有する充填方法や使用方法が可能である。

【0059】例えば、シート状洗濯用製品にミシン目をつけて破断しやすくすることや、図柄、文字を印刷する等して外観を美しくしたり、使用方法や使用上の注意事項を印刷して使用する毎に使用者に認知させやすくすることなどが挙げられる。また、組成物層の製造工程からは連続的な層とすることが容易であるが、不連続の組成物層を形成することも勿論できる。

【0060】また、本発明のシート状洗濯用製品を適当な容器に充填することにより、より簡便性の高い洗濯用製品とすることができる。例えば、本発明のシート状洗濯用製品の複数枚用意し、各シートの一部を折り畳み、

それぞれのシートを千鳥掛け状に積層して所定容器に充填することにより、連続的にシートを取り出せる容器入り洗濯用製品を得ることができる。このような洗濯用製品を図3に示す。図3(a)のように半分に折り畳んだシート31を千鳥掛け状に重ね合わせ、これを所定の容器、例えば紙箱32に充填することにより、連続的にシートを取り出せる洗濯用製品が得られる。この場合、シートの面積は9cm²以上が好ましく、より好ましくは40～500cm²である。

【0061】また、幅4cm以上、長さ30cm以上の本発明のシート状洗濯用製品を、ロール状にして所定容器に充填してなる洗濯用製品を得ることができる。これらの製品形態は、簡便性、使用量の調整のし易さから好ましい。特に、ロール状の場合には装填容器（紙製箱等）に金属製及び／又は樹脂製のシート切断具を装着することで更に容易に使い易くすることや、一定間隔に短軸と平行にミシン目を入れ、ロールの内側より一定の大きさのシートを人為的又は機械的に取り出すことも可能である。もちろん、シートに目盛を付けて使用量等の表示をしてもよい。

【0062】更に、簡易な充填形態としては、1回使用当たり5g～20gの洗浄活性物質をシート状に個装した後に、装填容器に整列させ又は整列させずに単に充填した形態も挙げられる。この形態においては部分使用の為に破いた残片を容易に元の容器に収納することが可能である。

【0063】

【発明の実施の形態】以下、本発明について実施例を挙げて詳しく説明するが、本発明はこれらに何ら限定されるものではない。

【0064】＜試験方法＞実施例において採用した試験方法を予め下記に説明する。

【破断させた場合における組成物の流失、漏れ量の測定方法】温度20℃、湿度60%R.H.の部屋において、10cm×20cmの大きさに調製されたシートの中央部（長手方向の半分の位置）を市販のハサミで半裁後、裁断されていない辺の5mmの部分をクリップで固定し、双方の裁断部分を下にして30分間吊り下げながら、流失あるいは漏れた組成物をプラスチック製のトレイに受け、更にガラス棒で裁断シートを3回軽くたたいた後に、トレイに溜まった組成物の重量（g）を求めた。

【0065】【溶解性の測定方法】シート状洗濯用製品を洗浄剤組成物が15gとなるように調製し、予め5℃、30リットルの水道水を入れておいた2槽式洗濯機（東芝（株）製銀河3.6（VH360SI））に投入する。攪拌強度を強回転として5分間攪拌した後、脱水を行い、排水時に予め秤量した74μmの篩を装着した排水口にたまった残渣及び洗濯機中での洗剤残渣（スーパーテルで50mlの予め秤量したガラス瓶に採集した）の双方を室温にて風乾後の重量（g）を測定した。本評価においてはその残渣重

量が 7.0 g 未満であることが好ましい。

【0066】〔非晶質アルミノケイ酸塩の調製方法〕下記の試験例 1~12 では次の方法で示される非晶質アルミノケイ酸塩が使用された。

【0067】合成例 A-1

アルミン酸ナトリウム水溶液 (Na_2O 1.55 重量%, Al_2O_3 2.30 重量%, $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1.11$ (モル比)) 1010 g を 40℃ に加熱し、1500rpm の回転数で攪拌しながら、そこに、ケイ酸ナトリウム水溶液 (Na_2O 2.75 重量%, SiO_2 7.88 重量%, $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 2.96$ (モル比)) 700 g と塩化カルシウム 2 水和物 1.2 g を 20 分間かけて滴下しつつ反応させた。滴下終了後、さらに 15 分間加熱処理を行い、その後、固体を濾別、洗浄した。得られた湿潤ケーキを、105℃、300torr で 10 時間乾燥し、粉碎することによって、X 線的に非晶質のアルミノケイ酸塩微粉末を得た (吸油性担体 A-1)。得られた非晶質アルミノケイ酸塩の組成は、原子吸光分析及びプラズマ発光分析の結果、 $\text{Al}_2\text{O}_3 = 21.1$ 重量%, $\text{SiO}_2 = 57.2$ 重量%, $\text{Na}_2\text{O} = 20.8$ 重量%, $\text{CaO} = 0.9$ 重量% であった ($1.65\text{Na}_2\text{O} \cdot 0.08\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4.75\text{SiO}_2$)。また、その吸油能は 210 ml/100 g、0.1 μm 未満の細孔径を持つ細孔容積の比率は 12.3%、0.1 μm 以上 2.0 μm 以下の細孔径を持つ細孔容積の比率は 72.1%、含有水分量は 11 重量% であった。

【0068】合成例 A-2

アルミン酸ナトリウム水溶液 ($\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3 = 20.3:28.2$ (重量比) のアルミン酸ナトリウム 100 重量部にイオン交換水 2000 重量部を加えて調製したもの、 $\text{Na}_2\text{O} = 1.99$ 重量%, $\text{Al}_2\text{O}_3 = 2.77$ 重量%) 800 g に、2 倍の水で希釈した 3 号水ガラス溶液 (市販 3 号水ガラス 100 重量部にイオン交換水 200 重量部を加えて調製したもの) 100 g を 20 分間かけて滴下しつつ反応させた。滴下終了後、さらに 60℃ で 20 分間加熱処理を行い、その後、固体を濾別、洗浄した。得られた湿潤ケーキを 120℃ で 12 時間乾燥し、解砕機で微粉化して非晶質アルミノケイ酸塩を得た (吸油性担体 A-2)。得られた非晶質アルミノケイ酸塩の組成は、原子吸光分析及びプラズマ発光分析の結果、 $\text{Al}_2\text{O}_3 = 27.2$ 重量%, $\text{SiO}_2 = 51.2$ 重量%, $\text{Na}_2\text{O} = 21.6$ 重量% であった ($1.31\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3.2\text{SiO}_2$)。また、その吸油能は 200 ml/100 g、0.1 μm 未満の細孔径を持つ細孔容積の比率は 8.2%、0.1 μm 以上、2.0 μm 以下の細孔径を持つ細孔容積の比率は 78.8%、含有水分量は 9 重量% であった。

【0069】合成例 A-3

イオン交換水 55 g に、合成例 A-1 と同様のモル比のアルミン酸ナトリウム水溶液 (濃度 50 重量%) 51.05 g を加え、得られた溶液に、合成例 A-2 と同様に 2 倍の水で希釈した 3 号水ガラス水溶液 268.3 g を、攪拌下、40℃ にて、20 分間かけて滴下しつつ反応させた。滴下終了後、50℃ まで加熱し、同温度で 30 分間、さらに反応させ

た。得られた湿潤ケーキを 200℃ にて 6 時間乾燥後、解砕機で微粉化し、アルミノケイ酸塩を得た (吸油性担体 A-3)。得られた粉体の組成は、原子吸光分析及びプラズマ発光分析の結果、 $\text{Al}_2\text{O}_3 = 29.7$ 重量%, $\text{SiO}_2 = 52.5$ 重量%, $\text{Na}_2\text{O} = 17.8$ 重量% であった ($0.99\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3.05\text{SiO}_2$)。また、その吸油能は 210 ml/100 g、0.1 μm 未満の細孔径を持つ細孔容積の比率は 43%、0.1 μm 以上、2.0 μm 以下の細孔径を持つ細孔容積の比率は 45%、含有水分量は 12 重量% であった。

【0070】合成例 A-4

合成例 A-2 と同様に湿潤ケーキを調製し、得られた湿潤ケーキを 100℃、6 時間乾燥し、解砕機で微粉化して非晶質アルミノケイ酸塩を得た (吸油性担体 A-4)。得られた非晶質アルミノケイ酸塩の組成は原子吸光分析及びプラズマ発光分析の結果、 $\text{Al}_2\text{O}_3 = 27.2$ 重量%, $\text{SiO}_2 = 51.2$ 重量%, $\text{Na}_2\text{O} = 21.6$ 重量% となった ($1.31\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3.2\text{SiO}_2$)。吸油能は 200 ml/100 g、0.1 μm 未満の細孔径を持つ細孔容積の比率は 8.2%、0.1 μm 以上、2.0 μm 以下の細孔径を持つ細孔容積の比率は 78.8%、含有水分量は 28.5 重量% であった。

【0071】試験例 1~4

表 1 に示す各組成物 No. に対応する洗剤組成の各成分をダルトン製万能混合攪拌機 (形式 5DM-03-r) に合計 1000 g 仕込み、25℃ に調温後、まず低速 (約 100 rpm) で 1 分間攪拌し、次いで粉末状態の洗剤組成物がドウ状になるまで高速 (約 200 rpm) で攪拌し、均一なドウ状洗剤組成物を得た。

【0072】このドウ状洗剤組成物をインダストリア・プロドッチ・スタムバーチ・トリノ (Industria Prodotti Stampati TORINO) 社製ヌードル・メイキング・マシン (Noodle Making Machine) 「チタニア (titania)」 (登録商標) を用いて厚さ 2 mm の薄層を作製し、次いでこの薄層を 50×100 mm の大きさに切断した。この薄層片一枚の重量は平均 15 g であり、面積密度は平均 0.3 g/cm² であった。

【0073】次に、下記のポリビニルアルコール (A) 及び (B) を各々 95 重量% と 5 重量% となるように 90℃ の DMSO に空素下混合し溶解した。これを紡糸原液として特開平 8-127919 号の実施例 1 に準じて紡糸後、25 g/m² で水中溶解温度 10℃ 未満の不織布とした。

・ポリビニルアルコール (A) : 重合度 1700、ケン化度 99.5% のイタコン酸変性ポリビニルアルコール (変性率 2 モル%)

・ポリビニルアルコール (B) : 重合度 600、ケン化度 88.0% のポリビニルアルコール (未変性)。

【0074】更に、上記で得た不織布と、日本合成化学 (株) 製「ハイセロン」 (水溶性フィルム) とを積層した積層シート 2 枚を用い、不織布が最外層となるように上記切断された薄層片をはさみ、周囲を FUJI IMPULSE A UTO SEALER (FA-600-5) でヒートシールを行いシート状

洗剤を得た。このときのヒートシール幅は5mmであり、各シート状洗剤の厚さは2.5mmであり、更に面積密度は0.24g/cm²であった。

【0075】得られたシート状洗剤の破断時の洗剤流出量と溶解性を前記の方法で評価した。その結果を表1に示す。

【0076】また、3等分になるように各シート状洗剤

にミシン目を入れ、ミシン目に沿って手で破ってみたところ、いずれのシート状洗剤も容易に破くことができ、且つ破いた時に洗剤の漏れや流出も少なく、洗剤はほとんど手に付着しなかった。

【0077】

【表1】

試験例No.	1	2	3	4
ノニデットS-3	5			3
ノニデットS-6.5	5			3
ノニデットR-7	5			4
ソフタノール30	5			
ソフタノール400	3			
ソフタノール500	2			
ソフタノールEP7025		10		
ソフタノールEP9050		15		
C ₁₂ EO ₅ PO ₂ EO ₅			5	3
C _{12.14} EO ₅ PO ₂ EO ₅			5	3
C ₁₈ EO ₅ PO ₂ EO ₅			5	3
C ₁₀ ~C ₁₈ EO ₅ PO ₂ EO ₅			5	3
C _{9.10.11} EO ₅ PO ₂ EO ₅			5	3
吸油性担体A-1	1	1	1	1
吸油性担体A-2	0.5	0.5	0.5	0.5
吸油性担体A-3	0.5	0.5	0.5	0.5
吸油性担体A-4	0.5	0.5	0.5	0.5
12-ヒドロキシステアリン酸	1	1	1	1
LAS-Na				
AS-Na	0.5	0.5	0.5	0.5
C ₁₄ 第2級AS-Na	0.5	0.5	0.5	0.5
C ₁₃ ~C ₁₈ アルカンスルホン酸ナトリウム	0.5	0.5	0.5	0.5
牛脂アルコール硫酸化物Na塩	0.5	0.5	0.5	0.5
ゼオライト4A	25	25	25	25
結晶性珪酸塩	5	5	5	5
珪酸ソーダ1号	1	1	1	1
ソーダ灰	20	20	20	20
ポリアクリル酸ナトリウム (Mw=20000)	1	1	1	1
アクリル酸マレイン酸共重合体 (Mw=50000)	1	1	1	1
ポリアセタールカルボキシレート (Mw=20000)	1	1	1	1
ポリエチレングリコール (Mw=6000)	2	2	2	2
カルボキシメチルセルロースナトリウム	1	1	1	1
ポリビニルピリドン (Mw=10000 K Value:12~18)	0.2	0.2	0.2	0.2
ポリビニルピリドン (Mw=40000 K Value:26~35)	0.2	0.2	0.2	0.2
ポリビニルピリドン (Mw=360,000 K Value:80~100)	0.2	0.2	0.2	0.2
ポリカプロラクトン酸K塩	0.1	0.1	0.1	0.1
炭酸カリウム	5	5	5	5
硫酸ナトリウム	4	4	4	4
亜硫酸ナトリウム	1	1	1	1
酵素	0.5	0.5	0.5	0.5
蛍光染料	0.5	0.5	0.5	0.5
香料A	0.3	0.3	0.3	0.3
水	残部	残部	残部	残部
破断時の洗剤流出量 (g/200cm ²)	0.11	0.15	0.15	0.12
溶解残渣の量 (g)	10.2	4.4	2.5	3.6

【0078】(注)

*1:三菱化学(株)製、C₁₂、C₁₄、アルコールのエチレノキシド(以下EOと表記する)付加物(平均EO付加モ

ル数3、流動点4℃)

*2:三菱化学(株)製、C₁₂、C₁₄、アルコールのEO付加物(平均EO付加モル数6.5、流動点16℃)

* 3 : 三菱化学 (株) 製、 $C_{12} \sim C_{14}$ アルコールのE0付加物 (平均E0付加モル数7.2、流動点21℃)

* 4 : 日本触媒化学工業 (株) 製、 $C_{12} \sim C_{14}$ 第2級アルコールのE0付加物 (平均E0付加モル数3、流動点-56℃)

* 5 : 日本触媒化学工業 (株) 製、 $C_{12} \sim C_{14}$ 第2級アルコールのE0付加物 (平均E0付加モル数40、流動点41℃)

* 6 : 日本触媒化学工業 (株) 製、 $C_{12} \sim C_{14}$ 第2級アルコールのE0付加物 (平均E0付加モル数50、流動点43℃)

* 7 : 日本触媒化学工業 (株) 製、E0・P0 (プロピレンオキシド) 付加アルコール、流動点-25℃

* 8 : 日本触媒化学工業 (株) 製、E0・P0付加アルコール、流動点-26℃

* 9 : 原料アルコールとして、ラウリルアルコール (「商品名カルコール2098」、花王 (株) 製) を使用

* 10 : 原料アルコールとして、ラウリルアルコール、ミリスチルアルコール及びバルミチルアルコールを74/24/2の重量比で混合した混合アルコールを使用

* 11 : 原料アルコールとして、ステアリルアルコール (花王 (株) 製、カルコール80) を使用

* 12 : 原料アルコールとして、ヤシアルコール (花王 (株) 製、カルコール24) を使用

* 13 : 原料アルコールとして、シェル社製Linerol 911を使用

* 14 : 川研ファインケミカル (株) 製

* 15 : 日石洗剤 (株) 製アルキルベンゼンスルホン酸 (アルケンL、アルキル鎖の炭素数 $C_{12} \sim C_{14}$) を48% NaOHを用いて中和後乾燥

* 16 : ヤシアルコールと三菱化学 (株) 製、ドバノール25の1/1 (重量比) 混合物の硫酸化物

* 17 : ヘキストジャパン製、Hostapur SAS93

* 18 : 東ソー (株) 製

* 19 : ヘキスト社製SKS-6、平均粒径27 μ m

* 20 : 東ソー (株) 製

* 21 : ダイセル化学製

* 22 : シグマ社製

* 23 : シグマ社製

* 24 : シグマ社製

* 25 : シグマ社製 (オレンジ由来)

* 26 : 酵素 [サビナーゼ12.0TW (ノボノルディスク社製)、リボラーゼ100T (ノボノルディスク社製)、セルザイム0.1T (ノボノルディスク社製)、ターマミル60T (ノボノルディスク社製) を2 : 1 : 1 : 1で混合したもの]

* 27 : 蛍光染料、チバガイギー (株) 製チノパールCBS-X

* 28 : 下記表2の混合香料

【0079】

【表2】

		配合量 (重量比)
香 料 成 分	リナロール	5
	グラニオール	5
	シトロネロール	10
	フェニルエチルアルコール	10
	酢酸グラニル	1
	酢酸ベンジル	2
	酢酸フェニルエチル	1
	シトラール	1
	リモネン	2
	テルピノーレン	3
	4-(4-ヒドロキシ-4-メチルペンチル)-3-シクロヘキセン-1-カルボキシアリド	3
	α -ヘキシルシンナミックアルデヒド	5
	α -イソメチルヨノン	7
	3,4-メチレンジオキシベンズアルデヒド	4
	1,3,4,6,7,8-ヘキサクロ-4,5,6,7,8-ヘキサメチルシクロペンタ- γ -2-ペンタジエン	12
	合成サンダル	7
	酢酸トリコルメチルフェニルカルビノール	1
	1,2-ベンゾピロン	2
	エチル- β -フェニルアクリレート	5
	アセチルセドレン	5
	1-メチル-4-イソプロピル-1-シクロヘキセン-8-オール	9

【0080】試験例5～8

表3に示す組成で、試験例1～4と同様にしてドウ状の洗剤組成物を調製した。このドウ状組成物を縦70×横70×深さ0.7mmの型に埋め込み、型から外して型と同じ大きさの薄層片を得た。この薄層片一枚の重量は平均5.1gであり、面積密度は平均0.10g/cm²であった。

【0081】次に、特開平8-3848号公報の実施例2に準じて調製された繊維をスパンボンド法により目付(秤量)20g/m²の不織布とし、これを用いて上記の薄層

片をはさみ貼り合わせ、両端を切断してシート状洗剤を得た。各シート状洗剤の厚さは0.8mmであり、更に面積密度は0.11g/cm²であった。

【0082】このシート状洗剤の破断時の洗剤の流出量及び溶解性を表1に示す。また、いずれのシート状洗剤も手でも破くことができ、かつ破いた時に洗剤の漏れや流出もなく、洗剤はほとんど手に付着しなかった。

【0083】

【表3】

試験例 No.	5	6	7	8
ノニデットS-3	*1	2		
ノニデットS-6.5	*2	2		3
ノニデットR-7	*3	2		
ソフタノール30	*4	2		
ソフタノール400	*5	1		
ソフタノール500	*6	1		
ソフタノールEP7025	*7		5	
ソフタノールEP9050	*8		5	
C ₁₂ EO ₅ PO ₂ EO ₅	*9		2	2
C _{12, 14} EO ₅ PO ₂ EO ₅	*10		2	2
C ₁₀ EO ₅ PO ₂ EO ₅	*11		2	1
C ₁₀ ~C ₁₈ EO ₅ PO ₂ EO ₅	*12		2	1
C _{9, 10, 11} EO ₅ PO ₂ EO ₅	*13		2	1
吸油性担体A-1		0.7	0.7	0.7
吸油性担体A-2		0.35	0.35	0.35
吸油性担体A-3		0.35	0.35	0.35
吸油性担体A-4		0.35	0.35	0.35
12-ヒドロキシステアリン酸	*14	0.7	0.7	0.7
LAS-Na	*15	7.5	7.5	7.5
AS-Na	*16	2	2	2
C ₁₄ 第2級AS-Na		2	2	2
C ₁₃ ~C ₁₈ アルカンスルホン酸ナトリウム	*17	3	3	3
牛脂アルコール硫酸化物Na塩		2	2	2
ゼオライト4A	*18	25	25	25
結晶性珪酸塩	*19	5	5	5
珪酸ソーダ1号		1	1	1
ソーダ灰	*20	20	20	20
ポリアクリル酸ナトリウム (Mw=20000)		1	1	1
アクリル酸マレイン酸共重合体 (Mw=50000)		1	1	1
ポリアセタールカルボキシレート (Mw=20000)		1	1	1
ポリエチレングリコール (Mw=6000)		2	2	2
カルボキシメチルセルロースナトリウム	*21	1	1	1
ポリビニルピロリドン (Mw=10000 K Value:12~18)	*22	0.2	0.2	0.2
ポリビニルピロリドン (Mw=40000 K Value:26~35)	*23	0.2	0.2	0.2
ポリビニルピロリドン (Mw=380,000 K Value:80~100)	*24	0.2	0.2	0.2
ポリカプロラクトン酸K塩	*25	0.1	0.1	0.1
炭酸カリウム		5	5	5
硫酸ナトリウム		4	4	4
亜硫酸ナトリウム		1	1	1
酵素	*26	0.5	0.5	0.5
蛍光染料	*27	0.5	0.5	0.5
香料A	*28	0.3	0.3	0.3
水		残部	残部	残部
破断時の洗剤流出量 (g/200cm ²)		0.06	0.07	0.07
溶解残渣の量 (g)		13.1	6.4	4.7

【0084】(注)表3中の*1~28は表1のものと同一である。

【0085】試験例9~12

表4に示す洗剤組成の各成分をIrie Shokai (株)製 B EXCH KNEADER(PNV-1)に合計 300g 仕込み、30℃に加熱後、目盛り4で粉末状態の洗剤組成物がドウ状になるまで攪拌し、均一なドウ状洗剤組成物を得た。

【0086】次に、互いに相反する方向に回転するよう設計された直径が50mmのステンレス製ローラー(有)三力製作所製)2本の間に、日本合成化学工業(株)製

「ハイセロン」の水溶性フィルム2枚をはさみ、手でローラーを回転させる間に上記のドウを2枚の水溶性フィルムの間に挿入し、次いで10cm×10cmに切断し、更に周囲を5mm幅でFUJI IMPULSE AUTO SEALER (FA-600-5)でヒートシールを行いシート状洗剤を得た。このシート洗剤中の洗剤組成物の薄層の厚みは4mmであり、重量は平均60gであり、面積密度は平均 0.5g/cm²であった。

【0087】このシート状洗剤の破断時の洗剤の流出及び洗浄率を表1に示す。また、3等分になるように各シ

シート状洗剤にミシン目を入れ、ミシン目に沿って手で破って見たところ、いずれのシート状洗剤も容易に破くことができ、且つ破いた時に洗剤の漏れや流出も少なく、

洗剤はほとんど手に付着しなかった。

【 0088 】

【 表 4 】

試験例 No.	9	10	11	12
$C_{12} \sim C_{15}EO_4PO_2EO_3$ *	13		3.6	9.4
$sec-C_{12} \sim C_{14}EO_{3.2}PO_2EO_4$ **	12		3.4	8.6
$C_{12} \sim C_{15}EO_{2.3}PO_4EO_{1.5}$ *1		25	18	7
吸油性担体 A-1	1	1	1	1
吸油性担体 A-2	0.5	0.5	0.5	0.5
吸油性担体 A-3	0.5	0.5	0.5	0.5
吸油性担体 A-4	0.5	0.5	0.5	0.5
12-ヒドロキシステアリン酸 **3	1	1	1	1
L A S-Na **4	1	1	1	1
A S-ジエタノールアミン塩 **5	4	4	4	4
C_{14} 第2級 A S-Na	0.5	0.5	0.5	0.5
$C_{13} \sim C_{18}$ アルカンスルホン酸ナトリウム **6	0.5	0.5	0.5	0.5
牛脂アルコール硫酸化物 Na塩	0.5	0.5	0.5	0.5
ゼオライト 4A **7	25	25	25	25
結晶性珪酸塩 **8	5	5	5	5
珪酸ソーダ 1号	1	1	1	1
ソーダ灰 **9	15	15	15	15
ポリアクリル酸ナトリウム (Mw=20000)	1	1	1	1
アクリル酸マレイン酸共重合体 (Mw=50000)	1	1	1	1
ポリアセタールカルボキシレート (Mw=20000)	1	1	1	1
ポリエチレングリコール (Mw=6000)	2	2	2	2
カルボキシメチルセルロースナトリウム *10	1	1	1	1
ポリビニルピロリドン (Mw=10000 K Value:12~18) *11	0.2	0.2	0.2	0.2
ポリビニルピロリドン (Mw=40000 K Value:26~35) *12	0.2	0.2	0.2	0.2
ポリビニルピロリドン (Mw=360,000 K Value:80~100) *13	0.2	0.2	0.2	0.2
ポリガラクトン酸 K塩 *14	0.1	0.1	0.1	0.1
炭酸カリウム	5	5	5	5
硫酸ナトリウム	4	4	4	4
亜硫酸ナトリウム	1	1	1	1
酵素 *15	0.5	0.5	0.5	0.5
蛍光染料 *16	0.5	0.5	0.5	0.5
香料 A *17	0.3	0.3	0.3	0.3
水	残部	残部	残部	残部
破断時の洗剤流出量 (g/200cm ²)	0.11	0.15	0.15	0.12
溶解残渣の量 (g)	3.6	10.2	8.7	6.3

【 0089 】 *1 : 原料アルコールとして、アルコールは $C_{12} \sim C_{14}$ アルコール (「商品名ドバノール 25」、シエル社製) を使用

*2 : 第2級 $C_{12} \sim C_{14}$ アルコールの EO 付加物 (EO 平均付加モル数 3.3、「商品名ソフタノール 33」、日本触媒化学社製) に PO を付加し、更に EO を付加したもの。

*3 : 川研ファインケミカル (株) 製

*4 : 日石洗剤 (株) 製アルキルベンゼンスルホン酸 (アルケン L アルキル鎖の炭素数 $C_{12} \sim C_{14}$) を 48% NaOH を用いて中和後乾燥

*5 : ヤシアルコールと三菱化学 (株) 製ドバノール 25 の 1/1 (重量比) 混合物の硫酸化物

*6 : ヘキストジャパン社製 Hostapur SAS93

*7 : 東ソー (株) 製

*8 : ヘキスト社製、SKS-6、平均粒径 27 μ m

*9 : 東ソー (株) 製

*10 : ダイセル化学工業 (株) 製

*11 : シグマ社製

*12 : シグマ社製

*13 : シグマ社製

*14 : シクマ社製 (オレンジ由来)

*15 : 酵素 (サビナーゼ 12.0TW (ノボノルディスク社製)、リボラーゼ 100T (ノボノルディスク社製)、セルザイム 0.1T (ノボノルディスク社製)、ターマミル 60T (ノボノルディスク社製) を 2 : 1 : 1 : 1 で混合したもの)

*16 : 蛍光染料、チバガイギー (株) 製チノバル CBS-X

*17 : 表 2 と同じ

50 【結果】以上の結果から明らかなように、水溶性シート

に特定の非イオン性界面活性剤を含有する洗剤組成物を挟み込んだ試験例 2 ～ 4、6 ～ 8 及び 9 のシート状洗剤は、粉の飛散の心配が無く、使用時や破断時に内容物の飛散がほとんどなく、かつローラーなどによって圧密されているにも関わらず溶解性が優れていることがわかる。

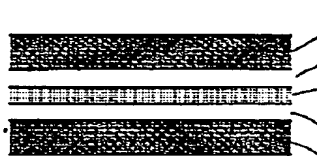
【 0 0 9 0 】 一方、試験例 10 ～ 12 から、E0 と P0 の双方を含有する非イオン性界面活性剤において、E0 鎖長が長いものの含有量が多い場合（試験例 10、11）には溶解性が劣化するが、E0 鎖長を適切な付加モル数にした非イオン性界面活性剤を混合或いは単独で使用することで溶解性は改善されることが分かる（試験例 12）。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明のシート状洗濯用製品の一例を示す略示図。



【図 1】



【図 2】

【図 3】 本発明のシート状洗濯用製品の他の例を示す略示図。

【図 4】 本発明の洗濯用製品の一例を示す略示図。

【図 4】 本発明のシート状洗濯用製品に用いられる洗浄剤組成物中の総有機物含有量、総無機物含有量及び水分量の関係を示す三角座標。

【符号の説明】

1 : 組成物層

2、2' : 水溶性不織布

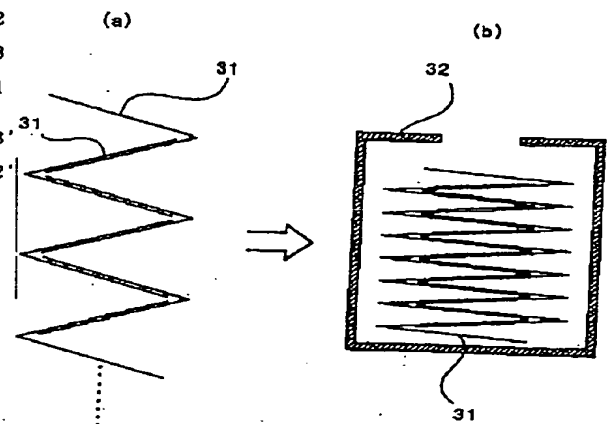
21 : 組成物層

22、22' : 水溶性不織布

23、23' : 水溶性フィルム

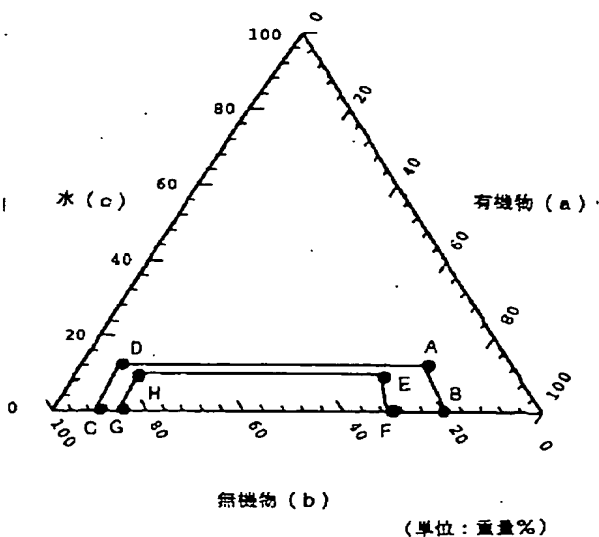
31 : シート状洗濯用製品

32 : 紙製容器



【図 3】

【図 4】



フロントページの続き

(72)発明者 花田 弘彦
和歌山県和歌山市湊 1 3 3 4 花王株式会社
社研究所内

(72)発明者 西 俊紀
和歌山県和歌山市湊 1 3 3 4 花王株式会社
社研究所内

(72) 発明者 中尾 真治
和歌山県和歌山市湊 1 3 3 4 花王株式会
社研究所内